

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-112935

(43)Date of publication of application : 25.04.1990

(51)Int.Cl.

B32B 15/08

H01B 3/30

H05K 1/03

(21)Application number : 63-266090

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 24.10.1988

(72)Inventor : YABUKI YUJI

(54) THIN FILM FLEXIBLE PRINTED WIRING BOARD

(57)Abstract:

PURPOSE: To have no problem even in the use of high frequency circuit, and enable high density wiring to be performed by employing para-orientation aromatic polyamide having a specific material value as an insulating substrate.

CONSTITUTION: An insulating substrate comprises a film having characteristics that it is consisting of para-orientation aromatic polyamide of 3.5 or more in its logarithmic viscosity, the thermal expansion coefficient of 25° C-250° C is $(0-15) \times 10^{-6}$ mm/mm/° C, the thermal contraction coefficient of 250° C is 0.1% or below, the moisture absorptive expansion coefficient is 30×10^{-6} mm/mm/% RH or below, and the moisture absorptive rate in 25° C 50% RH is 2.5wt.% or below, and at least one surface of the film thereof is adhered practically and directly with a conductive metallic thin film in the thickness of 0.5-15μm without interposing an adhesive agent. The para-aromatic polyamide is given for example poly (P-phenylene terephthalic amide) (referred to PPTA hereinafter), poly (p-benzamide) or the like. The film used herein is determined for various conditions of drying, heating or the like so as to meet the respective material values aforementioned, and the film is processed in accordance with these conditions.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-112935

⑪ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)4月25日

B 32 B 15/08
H 01 B 3/30
H 05 K 1/03

R 7310-4F
C 6969-5G
D 6835-5E

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 薄膜フレキシブルプリント配線基板

⑮ 特 願 昭63-266090

⑯ 出 願 昭63(1988)10月24日

⑰ 発 明 者 矢 吹 裕 二 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内

⑱ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

⑲ 代 理 人 弁理士 清水 猛 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

薄膜フレキシブルプリント配線基板

2. 特許請求の範囲

対数粘度が3.5以上のパラ配向性芳香族ポリアミドからなり、ヤング率が 900kg/mm^2 以上であり、 $25^\circ\text{C}\sim 250^\circ\text{C}$ の熱膨張係数が $(0\sim 15)\times 10^{-4}\text{mm/mm}^\circ\text{C}$ 以下、 250°C における熱収縮率が0.1%以下、 25°C における吸湿膨張係数が $30\times 10^{-4}\text{mm/mm}/\%RH$ 以下、且つ 25°C 50%RHにおける吸湿度が2.5重量%以下であるフィルムを絶縁基板とし、そのフィルムの少なくとも片面に $0.5\sim 15\mu\text{m}$ の厚みの導電性金属薄膜が接着剤を介することなく実質的に直接に付着されてなるフレキシブルプリント配線基板。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新概念のフレキシブルプリント配線基板(以下、FPCと略す)に関するものであり、更に詳しくは絶縁基板に、高強度高弾性率で且つ

温度及び湿度に対する寸法安定性に極めて優れ、且つ吸湿度が低く、裂けにくく、且つハンド耐熱性を有する、パラ配向性芳香族ポリアミドからなるフィルムを用いた薄膜FPCに関するものである。

(従来の技術)

近年、電子機器の小型、軽量化というニーズに支えられ、リジッドタイプに較べ軽量で自由な立体配線が可能なFPCに対する需要がとみに高まってきた。しかし、最近の技術進歩はすさまじく、これとて軽薄短小化には不満足であり、更にFPCの薄膜化、及び高密度化が熱望されている。

FPCは一般に導体としての金属箔上に絶縁層としてのプラスチックフィルムを適当な接着剤を介して積層した構成からなり、この基板の金属箔上を公知の方法でエッチングし、必要に応じてノック、カバーコートなどの処理を施して導体回路を有する配線板を得ている。

この接着剤としては、一般に熱硬化性接着剤が

特開平2-112935(2)

用いられるが、接着層厚みが20~40 μ mと厚いこと、及び接着剤の誘電特性が極めて悪く、ICの高速化やファインピッチ化等のためには問題となっている。

また、銅箔は電解銅箔と圧延銅箔があり、箔厚は35 μ mを中心に70 μ m、18 μ mが主流で、これ以下の極薄箔においては、高コストによる経済性の問題、及び強度等の物性低下が著しいことによる加工上の問題が生じている。

これらの問題点を解決する方法として、該接着剤を用いずに、スパッタリングやイオンプレーティング等の方法で直接に該プラスチックフィルムに、銅に代表される導電性金属を、銅箔相当もしくは、それ以下の厚みに積層させることで、誘電特性の向上ばかりでなく、FPC全体の厚みを薄くすることが可能な新概念のFPC製造技術が提案されている。

しかしながら、現状では以下に示すようなプラスチックフィルムにおける様々な問題があり、上記のような金属薄膜を該フィルムに形成させる技

術は、必ずしも満足のいくものとなっていない。

絶縁層としてのプラスチックフィルムは、ポリエステルやポリイミド或いは芳香族ポリアミドからなるフィルムが使用又は提案されている。

ポリエステルはハング耐熱性がないため、極めて限られた用途にしか使用されていない。

また、ポリイミドは、その優れた耐熱性を生かしてFPCに大量に用いられているが、熱収縮率等の寸法安定性や吸湿率等の点で不満が残っている。また、このポリイミドのフィルム厚みは、25 μ mが主流であり、これ以下の薄膜は高コストによる経済性の問題、及び弾性率が低いことによる膜の弱さが製品FPCとして問題となっている。

また、芳香族ポリアミドとして代表的なバラ配向性芳香族ポリアミドは、特に優れた結晶性や高い融点を有し、また剛直な分子構造の故に、耐熱性で高い機械的強度を有していて、近年、特に注目されている高分子素材である。

このバラ配向性芳香族ポリアミドからなるフィルムを製造する方法は、例えば特公昭57-17886号

公報に開示されており、光学異方性ドーブを光学等方性ドーブに相交換させて凝固させるものであるが、この方法で製造されたフィルムは、そのままだでは寸法安定性の点でいまだ不十分なことが判った。例えば、吸湿による膨張はかなり大きくまた熱収縮率も大きいので、フィルム面に金属薄膜を蒸着やスパッタリング等の方法で設けた、いわゆる金属化フィルムでは、環境の変化によって金属薄膜の剝離、フィルムの反り、波打ちなどの変形が起こってしまうことが判明した。そして、これらは従来公知のPPTAフィルム全般に共通した課題といえる。

一方、バラ配向性芳香族ポリアミドフィルムの吸湿特性を改良する試みとして例えば特公昭56-46421号公報等に、芳香族基を塩素置換した芳香族ポリアミドフィルムが記載されており、導入された塩素原子の効果により吸湿寸法安定性が増加するようであるが、熱寸法安定性は却って低下してしまっている。また、高温では導入した塩素原子の腐食性により、金属薄膜が腐食されるという問

題を生じる。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、従来のFPCとは違って、接着剤を利用しないことにより、薄く、誘電特性が優れた、且つ高密度配線が可能なFPCを提供することにある。

本発明においては、その絶縁基板として、その簡潔な化学構造故に、ポリイミドよりも安価に提供することが可能であり、且つ強度、弾性率等の機械的物性が優れているバラ配向性芳香族ポリアミドを用い、且つ従来公知のバラ配向性芳香族ポリアミドフィルムよりも更に寸法安定性及び吸湿率が改良されたフィルムを用い、それ故に高温や高湿度雰囲気においても、反りや金属薄膜の剝離などの問題がなく、高周波回路の使用にも問題がなく、高密度配線が可能な薄膜FPCを提供せんとするところにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは上記問題点の解決のために鋭意検討した結果、特開昭61-248305号公報に記載され

特開平2-112935 (3)

たようなPPTAフィルムの製膜過程において、収縮させずに乾燥および（又は）熱処理することが必要であって、場合によっては、さらに緊張を緩和して熱処理することによって、吸湿率が小さく、熱及び吸湿に対する寸法安定性に極めて優れたフィルムが得られることを見出し、このフィルムを絶縁基板として、一種又は二種以上の金属を一面又は二層以上に、スパッタリング、蒸着、イオンプレーティング、又はメッキすることにより金属薄膜を設けることで、上記目的に適った高性能のFPCが得られることを見出すと共に、さらに研究を重ねて、本発明に到達したものである。

即ち、本発明は、対数粘度が3.5以上のパラ配向性芳香族ポリアミドからなり、ヤング率が900kg/mm²以上であり、25℃～250℃の熱膨張係数が $(0 \sim 15) \times 10^{-6}$ mm/mm/℃、250℃における熱収縮率が0.1%以下、25℃における吸湿膨張係数が 30×10^{-6} mm/mm/%RH以下、且つ25℃ 50%RHにおける吸湿率が2.5重量%以下であるフィルムを絶縁基板とし、そのフィルムの少なくとも片面に0.5

～15μmの厚みの導電性金属薄膜が接着剤を介することなく実質的に直接に付着されてなるフレキシブルプリント配線基板である。

本発明に用いられるパラ系芳香族ポリアミドとは、アミド結合が芳香族環のパラ位又はそれに準じた配向位(4,4'-ビフェニレン、1,5-ナフタレン、2,6-ナフタレンなどのような反対方向に同軸又は平行位に延びる配向位)で結合される繰返し単位から実質的になるもので、例えば、ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)(以下PPTAと略称する)、ポリ(p-ベンズアミド)、ポリ(4,4'-ベンズアニリドテレフタルアミド)、ポリ(p-フェニレン-4,4'-ビフェニレンジカルボンアミド)、ポリ(p-フェニレン-2,6-ナフタレンジカルボンアミド)等パラ配向型又はパラ配向型に近い構造を有する芳香族ポリアミドを挙げるができる。

これらのポリアミドは、芳香族ジアミンと芳香族ジカルボン酸クロリドから従来公知の低温溶液重合法で製造するのが好都合である。特にポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)は単純なモノ

マーから重合することが可能なので安価であり、工業的見地から好ましい。なお、本発明において、本発明の効果を損なわない範囲で、少量の他の成分が共重合されたり、ブレンドされたりしていてもよい。このような例としてはメタフェニレン、4,4'-ジフェニレン、4,4'-ジフェニレンエーテル、3,4'-ジフェニレンエーテル等を骨格にした芳香族ポリアミド、アルキル基やニトロ基等で芳香環が置換されたパラ系芳香族ポリアミド等が挙げられる。

本発明のポリマーの重合度は、あまり低いと機械的性質の良好なフィルムが得られなくなるため、3.5以上好ましくは4.5以上の対数粘度 η_{inh} (硫酸100mlにポリマー0.5gを溶解して30℃で測定した値)を与える重合度のものが選ばれる。

本発明に用いられるフィルムは以下に述べる要件を満たすべきである。

まず、第1に、本発明に用いられるフィルムの熱膨張係数が25℃～250℃の範囲で測定して $(0 \sim 15) \times 10^{-6}$ mm/mm/℃の範囲内に、好ましくは5～

15×10^{-6} mm/mm/℃の範囲にあることである。この範囲の熱膨張係数をもつということは、250℃までの温度に加熱しても、殆ど長さが変わらないことを意味している。そしてこの数字は、セラミックスのそれに近く、金属のそれよりも少し小さい。

このような熱に対する寸法安定性の非常に優れたフィルムは、乾燥時の収縮を防止して分子鎖の面配向性を高いレベルに保つこと、300℃以上での乾燥又は熱処理によって結晶性を高めることによってはじめて達成される。

このように小さい熱膨張係数を有する故に、高温での使用、特にセラミックスや金属との積層体として、高温や温度差の大きい用途で使用するとき、例えばカーボンなど全く起こさず、本発明のフィルムの特長が十二分に発揮されることになる。

第2に、本発明に用いられるフィルムは、250℃における熱収縮率が0.1%以下であるべきである。このように本発明に用いられるフィルムの熱収縮率が極めて小さく、現在耐熱性フィルムとして大きい地位を占めているポリイミドフィルムよ

特開平2-112935(4)

りも優れている。熱収縮率は好ましくは0.05%以下である。

熱収縮率の極めて小さい本発明に用いられるフィルムは、収縮させずに乾燥（および）又は熱処理することによって得られるが、場合によっては前記処理によって高められた配向性及び結晶性を実質的に減少させることなく、乾燥又は熱処理温度よりも少し低い250℃以上のある温度で、無緊張下又は低張力下にフィルムを熱処理（固定）することによってはじめて得られる。このように本発明において熱収縮率が小さいフィルムを使用しているために、例えば、FPCの実験工程でハンダ浴に浸漬しても、反りや割断、導通・絶縁の変化等が起きないのである。

第3に本発明に用いられるフィルムは、25℃における吸湿膨張係数が $30 \times 10^{-4} \text{mm/mm/\%RH}$ 以下である。吸湿膨張係数は好ましくは $20 \times 10^{-4} \text{mm/mm/\%RH}$ 以下である。このように吸湿による寸法変化が小さいという特徴は、高温多湿の夏と低温乾燥の冬との季節間差に関係なく、FPCが一定の性

能や機能を発揮する上で重要であり、高温での乾燥又は熱処理による高い結晶性と配向性の確保によって達成される。

更に第4に、本発明に用いられるフィルムは、高温乾燥又は熱処理による独特の高結晶性がもたらす25℃65%RHにおける吸湿率が2.5重量%以下である。吸湿率が2.5重量%より大きいフィルムを使用すると、FPCの電気特性（例えば絶縁抵抗や誘電率、誘電正接など）が大幅に変動したり、銅とフィルムとの接着が経時的に低下してしまうという問題が生じる。

第5に、本発明に用いられるフィルムは、その少なくとも一方向のヤング率が 900kg/mm^2 以上である。より好ましくは、全ての方向のヤング率が $1,000 \text{kg/mm}^2$ 以上である。この特徴は、機械的な外力に対する寸法安定性と関連を有している。

本発明に用いられるフィルムとしては、以上の如き必須要件以外にも、以下の特徴を備えているものが好ましい。

本発明に用いられるフィルムは、好ましくは、

きわめて高い透明性を有している。高い透明性は、例えば、600nmの波長の可視光線の透過率が好ましくは55%以上、より好ましくは70%以上を有する。

また、本発明に用いられるフィルムは、好ましくは、実質的にボイドを含まない。

次に、このようなフィルムを得る方法について述べる。

フィルムの成型に用いるドーブを調製するのに適した溶媒は、95重量%以上の濃度の硫酸である。95%未満の硫酸では溶解が困難であったり、溶解後のドーブが異常に高粘度になる。本発明のドーブには、クロル硫酸、フルオロ硫酸、五酸化リン、トリハロゲン化酢酸などが少し混入されていてもよい。硫酸は100重量%以上のものも可能であるが、ポリマーの安定性や溶解性などの点から98～100重量%濃度が好ましく用いられる。

ドーブ中のポリマー濃度は、常温（約20℃～30℃）またはそれ以上の温度で光学異方性を示す濃度以上のものであり、具体的には約10重量%以上

で用いられる。これ以下のポリマー濃度、すなわち常温またはそれ以上の温度で光学異方性を示さないポリマー濃度では、成型されたフィルムが好ましい機械的性質を持たなくなることが多い。

ドーブのポリマー濃度の上限は特に限定されるものではないが、通常は20重量%以下、特に高い η_{inh} のポリマーに対しては18重量%以下が好ましく用いられ、更に好ましくは16重量%以下である。

ドーブには普通の添加剤、例えば、増量剤、除光沢剤、紫外線安定化剤、熱安定化剤、抗酸剤、顔料、溶解助剤などを混入してもよい。

ドーブが光学異方性か光学等方性であるかは、公知の方法、例えば特公昭50-8474号公報記載の方法で調べることができるが、その臨界点は、溶媒の種類、温度、ポリマー濃度、ポリマーの重合度、非溶媒の含有量等に依存するので、これらの関係を予め調べることによって、光学異方性ドーブを作り、光学等方性ドーブとなる条件に変えることで、光学異方性から光学等方性に変えることができる。

特開平2-112935 (5)

ドーブは、成形・凝固に先立って可能な限り不溶性のゴミ、異物等を濾過等によって取り除いておくこと、溶解中に発生又は巻きこまれる空気等の気体を取り除いておくことが好ましい。脱気は、一旦ドーブを調製したあとに行うこともできるし、調製のための原料の仕込み段階から一貫して真空（減圧）下に行うことによっても達成しうる。

ドーブの調製は連続又は回分で行うことができる。

このようにして調製されたドーブは、光学異方性を保ったまま、ダイ例えばスリットダイから、移動している支持面上に流延される。本発明において、流延及びそれに続く光学等方性への転化、凝固、洗浄、延伸、乾燥および（又は）熱処理等の工程は、好ましくは連続的に行われるが、もし必要ならば、これらの全部又は一部を断続的に、つまり回分式に行ってもよい。

本発明に用いられる透明フィルムを得る方法は、ドーブを支持面上に流延した後、凝固に先立ってドーブを光学異方性から光学等方性に転化するものである。

で、好ましくは50℃～150℃の加温空気によって行われる。

加熱による方法の場合、加熱の手段は特に限定されず、蒸気の如き加温された空気を流延ドーブに当てる方法、赤外線ランプを照射する方法、誘電加熱による方法などである。

支持面上で光学等方化された流延ドーブは、次に凝固をうける。ドーブの凝固液として使用できるのは、例えば水、約70重量%以下の希硫酸、約20重量%以下の水酸化ナトリウム水溶液およびアンモニア水、約10重量%以下の硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム水溶液および塩化カルシウム水溶液などである。

凝固液の温度は、好ましくは15℃以下であり、さらに好ましくは5℃以下である。何故なら、一般に、凝固液温度を低くした方が、フィルムに包含されるボイドが少なくなるという傾向が見出されたからである。

凝固されたフィルムはそのままでは酸が含まれているために、加熱による機械的物性の低下の少

光学異方性から光学等方性にするには、具体的には支持面上に流延した光学異方性ドーブを凝固に先立ち、吸湿させてドーブを形成する溶剤の濃度を下げ、溶剤の溶解能力およびポリマー濃度の変化により光学等方性域に転移させるか、または加熱することによりドーブを昇温し、ドーブの相を光学等方性に転移させるあるいは、吸湿と加熱とを同時又は逐次的に併用することにより達成できる。

特に、吸湿を利用する方法は、加熱を併用する方法も含めて、光学異方性の光学等方化が効率よくかつPPTAの分解を引き起こすことなく出来るので、有用である。

ドーブを吸湿させるには、通常の温度・湿度の空気でもよいが、好ましくは、加温又は加温加湿された空気を用いる。加温空気は飽和蒸気圧を越えて霧状の水分を含んでいてもよく、いわゆる水蒸気であってもよい。ただし、約45℃以下の過飽和水蒸気は、大きい粒状の凝縮水を含むことが多いので好ましくない。吸湿は通常、室温～約180

ないフィルムを製造するには酸分の洗浄、除去をできるだけ行う必要がある。酸分の除去は、具体的には約500ppm以下まで行うことが望ましい。洗浄液としては水が通常用いられるが、必要に応じて温水で行ったり、アルカリ水溶液で中和洗浄した後、水などで洗浄してもよい。洗浄は、例えば洗浄液中でフィルムを走行させたり、洗浄液を噴霧する等の方法により行われる。

洗浄されたフィルムは、次に乾燥をうける。

乾燥つまり水分の減少に伴って、フィルムを無張力下に置くと、一般にフィルムが収縮を起こすが、本発明に用いられるフィルムの取得に当たっては、乾燥工程でフィルムを収縮させないことが肝要である。ここで、収縮をさせないという表現は、定長のまま乾燥させることと延伸しつつ乾燥させることの二つが含まれていると解すべきである。そして、例えば、フィルムの一方向にのみ延伸し、他方向は定長のままという態様も許される。乾燥温度の選定も重量で、300℃以上の雰囲気温度1、(℃)で実施するか、又は一旦任意の温度で

特開平2-112935(6)

乾燥を行ったのち、300℃以上の温度 T_1 (℃)で収縮をさせずに熱処理することで実施される。ここで、乾燥とはフィルムからの水分の除去を意味し、それ以降のフィルムの物理的構造(例えば、結晶状態)の変化をさせるのを熱処理と称する。いずれにせよ、300℃以上の温度 T_1 で緊張下に構造の固定を行う必要があり、これによって、吸湿膨張係数を小さくし、吸湿を抑えることができる。

上記のように、本発明に使用するフィルムを得るには、収縮をさせずに乾燥および(又は)熱処理することが必要であるが、場合によっては、このように300℃以上の温度 T_1 (℃)で乾燥又は熱処理をした後、次いで $250 < T_2 < T_1 - 20$ を満たす T_2 (℃)で $0 \sim 0.8 \text{ kg/mm}^2$ の無緊張下又は低張力下で熱処理を行うことも肝要である。これは実質的無緊張下に、調ゆる熱固定を行うことを意味し、この熱固定によって熱収縮率を小さくでき、また断次的に耐引裂性を向上できる。

上記した収縮をさせずに乾燥や熱処理を行うには、例えばテンターや金属枠に挟んでオープン中

に入れるなどの方法で、また無緊張(含む弛緩)下又は低張力下の乾燥は、自由端の状態オープン中に入れる方法や、テンターを定長にして温度を約50℃より大きく下げる(つまり $T_1, T_2 \geq 50$ (℃))方法、テンターの把持間隔を少しせばめるなどの方法で実施できる。乾燥や熱処理に係る他の条件は特に制限されるものではなく、加熱気体(空気、窒素、アルゴンなど)や常温気体による方法、電気ヒーターや赤外線ランプなどの輻射熱の利用法、誘電加熱法などの手段から自由に選ぶことができる。

本発明の方法において、全工程を通して連続してフィルムを走行させつつ製造することが好ましい実施態様の1つであるが、望むならば部分的に回分式に行ってもよい。また任意の工程で抽剤、識別用の染料などをフィルムに付与してもさしつかえない。

なお、透明性のすぐれた、即ち光線透過率の極めて大きいフィルムを得るために、ドーブは無論のこと、吸湿用気体、加熱用気体、支持面体、凝

固液、洗浄液、乾燥気体等のゴミやナリの含有量が可及的に少なくなるようにすることが好ましく、この点、調ゆるクリーンルームやクリーン水でフィルムを製造するのも好ましい実施態様の1つである。

本発明のフィルムには、平滑剤として例えばシリカ、タルク、硫酸カルシウムなどの無機物が分散含有されていてもよい。

また、本発明で用いられるフィルムは、次に述べる金属薄膜層の形成に先立ち、接着力向上、易接着化、平面性改良、着色、帯電防止、耐摩耗性付与等の目的で各種の表面処理や前処理が施されてもよい。

以上の方法により得られる、特別な特性を持ったPPTAフィルムを絶縁基板とすることにより初めて、本発明の目的とする、苛酷な環境においても、変性や変質、反りなどの発生しない高信頼性でかつ高密度配線の可能なFPCが得られるのである。しかしこの基板フィルムの性能をより十分に発揮させるためには、銅に代表される導電性

金属の積層に際して十分な注意を払う必要がある。

本発明の金属薄膜における金属の種類は導電性を有しておれば特に限定されるものでなく、導体回路の設計やその加工法に応じて適宜用いられる。例えば、銅、アルミニウム、金、タンタル、チタン、クロム、モリブデン、ニッケル、亜鉛、鉄、パラジウム等の単体或いはそれらの合金の他、透明導電性物質として、酸化インジウム、酸化錫、酸化カドミウム、酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化モリブデン、あるいはこれらの混合物、などが用いられる。

本発明に用いられる金属薄膜の厚みは、ファインパターン化する際の加工性の問題及びそれを実用する際の必要電流密度の問題から、 $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲が有用である。より好ましくは、 $0.5 \sim 8 \mu\text{m}$ の範囲が有用である。

これらの金属薄膜をフィルム上に付着させる方法は既知のものでよく、例えば真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、化学的気相蒸着法、レーザ化学蒸着法、プラズマ蒸着法、

特開平2-112935 (7)

メッキによる析出法、無電解メッキ法などから選ぶことができる。これらの手法の選択にあたっては、金属薄膜のフィルムへの密着力及び膜厚を目安とすべきである。即ち、導体回路の設計により、金属薄膜をおよそ目安として $1\mu\text{m}$ 以内とする場合には、該金属密着力の高いものがえられるイオンブレーティング法、またはスパッタリング法が好ましく、更に目安として $1\mu\text{m}$ よりも厚い金属薄膜を形成させる場合には、前記したイオンブレーティング法、またはスパッタリング法により形成した金属薄膜上に、更に、上記各種蒸着法または上記各種メッキ法により同種又は異種の金属薄膜を形成させて膜厚みを高めることが好ましい。尚、該金属密着力を更に高める手法として、その活性度により極めて密着力が高い金属種であるチタン、クロム、モリブデン等の単体又は混合物を、予め該フィルムに数百人程度に上記のような公知の付着法のいずれかにより積層させて後、その上に目的とする導電性金属を上記手法により積層させることも有効である。また、イオンシャワー等

で積層界面のクリーニングをすることも該密着力向上に有効である。

金属薄膜の密着力は好ましくは 0.5 kgf/cm 以上が有用である。より好ましくは 1.0 kgf/cm 以上が有用である。この密着力の測定法は、従来公知の接着法（引張法、引はかし法、引割し法、おじり法等）、又は直接法（引っかき法、遠心力法、超音波法、レーザー破砕法等）のいずれかが適用される。

なお、金属の酸化劣化を防止する観点から劣化をうけにくい金属や樹脂で金属の表面を蒸着やCVD等の方法でコーティングするのも望ましい態様である。

〔実施例〕

以下に実施例を示すが、実施例は本発明を説明するものであって、本発明を限定するものではない。

なお、実施例中特に規定しない場合は重量部または重量%を示す。

実施例中の各特性の評価は下記の方法によった。

対数粘度 η_{inh} は、98%硫酸100 mlにポリマー0.5 gを溶解し、30℃で常法で測定した。

強伸度およびヤング率は、定速伸長型強伸度測定機により、フィルム試料を $100\text{mm} \times 10\text{mm}$ の長方形に切り取り、最初のつかみ長さ30mm、引張速度30mm/分で荷重-伸長曲線を5回描き、これより算出した。

膨張係数の測定は、熱機械分析装置を用い、幅5mm、把握部間長さ15mmの試料に 0.05kg/mm^2 の荷重をかけて行った。熱膨張係数の場合、25~250℃の間で試料の寸法変化を測定し、25~250℃間の変化率を225で除して算出した。

一方、吸湿膨張係数の場合には、25℃においてまず20%の相対湿度に保持した後、加湿機から80%相対湿度に上昇するまで加湿し、この間の寸法変化率を60で除して算出した。

吸湿率は、25℃、50%相対湿度に48時間フィルムを静置して測定した重量と、それを次いで120℃真空乾燥機で恒量に達するまで乾燥して得たフィルムの重量とから算出した。

250℃における熱収縮率は、 $0.05/\text{mm}^2$ の張力を付与して250℃のオープン中に30分間放置し、このオープン処理前後の室温（25℃）における寸法変化から計算したものである。

実施例1

η_{inh} が5.5のPPTAポリマーを98.5%の硫酸にポリマー濃度11.8%で溶解し、60℃で光学異方性のあるドーブを得た。このドーブの粘度を常温で測定したところ、11000ポイズであった。製膜しやすくするために、このドーブを約70℃に保ったまま、真空下に脱気した。この場合も上記と同じく光学異方性を有し、粘度は5,100ポイズであった。タンクからフィルターを通し、ギアポンプをへてダイに到る1.5mの曲管を約70℃に保ち、 $0.1\text{mm} \times 300\text{mm}$ のスリットを有するダイから、鏡面に磨いたタンクル製のベルトにキャストし、相対湿度約12%の約105℃の空気を吹きつけて、流延ドーブを光学等方化し、ベルトとともに、5℃の水の中に導いて凝固させた。ついで凝固フィルムをベルトからひきはがし、約40℃の温水中を走行

特開平2-112935(8)

させて洗浄した。洗浄の終了したフィルムを乾燥させずにテンターで長さ方向及び幅方向に各々15%づつ延伸し、ついで別のテンターを用いて定長下に370℃で熱風乾燥した。

更に、フィルムを第3のテンターに導き、幅方向及び長さ方向の把持長が5%づつ小さくなるようにクリップ状の把持部を調整して、340℃で熱固定した。このとき第3テンターでの張力は殆ど0であった。

得られたフィルムは、厚み20 μ m、 η_{inh} = 5.0、強度 = 30 kg/cm²、伸度21%、ヤング率950 kg/cm²、熱膨張係数 10×10^{-4} mm/mm/℃、熱収縮率0.01%未満、吸湿膨張係数 18×10^{-4} mm/mm/%RH、吸湿率1.5%、光線透過率77%、密度1.405 g/cm³であった。

上記フィルムに、スパッタリング法により、まずモリブデンを300Åの厚さに積層させてのち、同法により銅を0.3 μ m積層させ、更に無電解メッキ法により、銅厚み12 μ mとした。

このようにして得られたFPCの特性を第1表に

示す。

実施例 2

実施例1において、第3テンター温度を310℃にした以外は、実施例1と同じ方法、条件でPPTAフィルムを製造した。

得られたフィルムは、厚み20 μ m、 η_{inh} = 5.2、強度 = 33 kg/cm²、伸度19%、ヤング率1030 kg/cm²、熱膨張係数 9×10^{-4} mm/mm/℃、熱収縮率0.01%未満、吸湿膨張係数 15×10^{-4} mm/mm/%RH、吸湿率1.9%、光線透過率78%、密度1.403 g/cm³であった。

上記フィルムにイオンブレーティング法により銅を0.5 μ m積層させ、更に無電解メッキ法により銅厚み7 μ mとした。

このようにして得られたFPCの特性を第1表に示す。

実施例 3

η_{inh} が4.3のPPTAポリマーを99.8%の硫酸にポリマー濃度12%で溶解し、40℃で光学異方性のある3,900ボイズのドーブを得た。脱気、経過し

%RHの等方的な性質を持つフィルムであった。

上記フィルムに実施例2と同様の方法により、厚み5 μ mの銅層を形成した。更に、酸化インジウム錫をその上から蒸着して銅の劣化防止を行った。

このようにして得られたFPCの特性を第1表に示す。

のち、0.08mm×300mmのスリットを有するダイから、このドーブをタンタル製のベルト上に流延した。相対湿度約80%の約75℃の空気を吹きつけて、流延ドーブを透明な光学等方性ドーブに転化し、次いで0℃の10%硫酸水溶液で凝固させた。凝固したフィルムをベルトからはがしたのち、常温の水、2%カセイソーダ水溶液、約30~40℃の水の順に洗浄した。

洗浄されて約250~350%の水を含有する湿潤フィルムを180℃の熱風の循環するテンター中で、定長下に乾燥した。

次いで、テンター出口に取りつけた410℃の熱板で、フィルムの上下から定長熱処理し、更に300℃に保持した第2テンターにて幅方向および長さ方向に約8%把持長さを減少させつつ熱固定した。得られたフィルムは厚み15 μ m、 η_{inh} 4.2、光線透過率80%、密度1,400g/cm³、強度35 kg/cm²、伸度20%、ヤング率1050 kg/cm²、吸湿率1.0%、熱収縮率0.01%未満、熱膨張係数 12×10^{-4} mm/mm/℃、吸湿膨張係数 15×10^{-4} mm/mm/%RH

特開平2-112935(9)

第1表 FPCの性能

試験項目	単位	処理条件	試験方法	実施例1	実施例2	実施例3
表面抵抗	Ω	C-90/70/65 +C-96/40/90	JIS C 6481	1.5×10^{11} 2.0×10^{11}	1.2×10^{11} 1.8×10^{11}	3.5×10^{11} 1.5×10^{11}
体積抵抗率	$\Omega \cdot \text{cm}$	同上	同上	8×10^{11} 7.5×10^{11}	9×10^{11} 6.5×10^{11}	9×10^{11} 8×10^{11}
誘電率 (1MHz)	—	A D-24/73	ML-P-SS617	4.5 4.5	4.9 4.8	4.8 4.6
誘電正接 (1MHz)	—	同上	同上	0.022 0.019	0.019 0.021	0.020 0.017
引張強さ (180°方向)	Kg/cm	A 半田浴浸漬後	JIS C 6481	1.5 1.3	1.9 1.5	1.8 1.4
半田耐熱性	℃/sec	A	同上	260/120	260/120	260/120
耐熱屈曲	—	A	—	メタノール、アセトン、トリクレンに 常温1時間浸漬し、異常なし		
基板耐折強さ	回	A	JIS P 8115 E-0.8mm 耐折100z/mm	>5,000	>5,000	>5,000
吸水率	%	D-24/73	JIS K 6911	1.5	1.9	1.0
寸法変化率	%	E-48/125	IPC-FC240	-0.004 ~-0.006	-0.006 ~-0.010	-0.003 ~-0.006

(発明の効果)

本発明のFPCは、トータルの厚みを薄くすること成功し、軽薄短小のニーズにみごとに答えることができた。

しかも、本発明のFPCは、温度、湿度に対する寸法安定性が極めて優れており、且つ吸湿率も小さく、強靱である。

このような理由から、本発明のFPCは、高周波回路への適応性に優れ、かつ高密度配線も可能であるばかりでなく、高温、高温高湿、寒冷などの苛酷な環境に置いても、変形、反り、割れ等は無論のこと、故障も発生しなく、信頼性が高いものである。


加うるに、FPCに要求される種々の特性、例えば半田耐熱性、可撓性、耐薬品性、電気特性など、多くの点で非常に優れた特性を発揮することは実施例に示した通りである。

更に、従来のFPCの絶縁基板材料であるポリイミドよりもフィルムが安価に提供できるという利点もある。

本発明のFPCは、これらの特徴を活かして、小型軽量化のニーズが高まっている各種の電子機器類、カメラ、時計等々に使用できる。

代理人

清水



(以下1名)